

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 592 320**

②1 N° d'enregistrement national :

**85 19431**

⑤1 Int Cl<sup>\*</sup> : B 01 J 12/00, 19/24; C 07 B 33/00 // C 01 B 3/36.

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30 décembre 1985.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 27 du 3 juillet 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, organisme professionnel. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Jacques Alagy et Christian Busson.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Institut Français du Pétrole.

⑤4 Nouveau procédé d'oxydation d'une charge oxydable en phase gazeuse et réacteur pour la mise en œuvre de ce procédé.

⑤7 On décrit un procédé d'oxydation d'une charge oxydable en phase gazeuse.

Le procédé comprend les étapes suivantes :

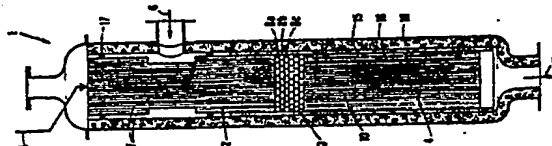
a) on fait circuler simultanément et séparément une charge oxydable 5 et un gaz oxydant 6 dans une zone de distribution 2 en matière céramique, la charge oxydable et le gaz oxydant parcourant dans au moins une partie de la zone une multiplicité d'espaces 7 présentant des passages de dimension au plus égale à la distance de coincement de la flamme pouvant résulter de l'oxydation de la charge.

b) On mélange ensuite la charge et le gaz dans une zone de mélange 3 en matière céramique comportant des étages 8a, 8b, 8c à mailles sensiblement décalées, dont chacune définit une multiplicité d'espaces présentant des passages ayant une dimension comparable à celle des passages de l'étape a), et

c) on fait réagir le mélange de produits de l'étape b) dans une zone de réaction 4 en matière céramique comprenant une multiplicité d'espaces 10 présentant des passages de dimension comparable à celle des passages des étapes a) et b), la distance entre la zone de distribution 2 et la zone de mélange 3 d'une part et entre la zone de mélange 3 et la zone de

réaction 4 d'autre part, étant au plus égale à ladite distance de coincement de la flamme

Application à la synthèse du méthanol et des alcools homologues supérieurs.



FR 2 592 320 - A1

**NOUVEAU PROCEDE D'OXYDATION D'UNE CHARGE OXYDABLE EN PHASE GAZEUSE ET  
REACTEUR POUR LA MISE EN OEUVRE DE CE PROCEDE.**

La présente invention concerne un nouveau procédé d'oxydation d'une charge oxydable en phase gazeuse par un mélange de gaz contenant au moins un gaz oxydant, ainsi qu'un réacteur pour la mise en oeuvre de ce procédé.

5

Elle s'applique plus spécialement à l'oxydation lente et partielle de charges oxydables telles que, par exemple, des hydrocarbures, en vue de la préparation de gaz de synthèse comprenant essentiellement du monoxyde de carbone et de l'hydrogène pour la synthèse, par exemple, de méthanol et d'alcools homologues supérieurs. Elle peut s'appliquer aussi par exemple, à l'oxydation des effluents de réformage à la vapeur, du benzène, ou aux réactions d'ammonoxydation.

10

Bien que les gaz oxydants puissent être notamment l'oxygène, l'ozone ou les halogènes, on ne considérera à titre d'exemple, que les réactions avec l'oxygène.

15

Il est connu de réaliser une oxydation partielle du méthane, comme indiqué, par exemple, dans le brevet US-2.621.117.

La réaction se fait dans une flamme où le mélange des gaz n'est jamais parfait. Dans ces conditions, on atteint rapidement des températures élevées dans les zones riches en oxygène.

- 5 Les gaz produits à haute température sont ensuite mélangés dans une zone riche en charge à oxyder et provoquent le craquage des molécules avec formation de carbone susceptible, par exemple, d'encrasser des catalyseurs dans la suite du procédé et donc de diminuer le rendement de la réaction.

- 10 Dans le cas du méthane, on observe une production de carbone et les gaz de synthèse doivent être ultérieurement dépoussiérés avant leur utilisation, par exemple pour la synthèse du méthanol à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

- 15 Outre la formation de noir de carbone, il peut se produire une surchauffe excessive de la zone où s'effectue le contact des gaz réactionnels et dans un grand nombre de cas, ces effets indésirables sont essentiellement attribuables au dispositif de mélange des gaz
- 20 réactionnels à l'entrée du réacteur, le mélange des gaz étant effectué à une vitesse trop lente par rapport à la vitesse de réaction en phase gazeuse.

- 25 C'est le cas lorsque l'oxygène est injecté à travers un seul canal qui doit d'ailleurs avoir une section suffisante pour admettre la totalité du débit et, bien que le gaz soit injecté à grande vitesse à travers cette section, la vitesse de dispersion des molécules d'oxygène est lente, comparée à celle de la réaction.

- 30 De plus, le jet d'oxygène à l'endroit où il sort de son orifice, est généralement dans l'environnement du gaz à oxyder qui circule à faible vitesse dans le réacteur, ce qui n'est pas favorable à une dispersion rapide des molécules d'oxygène.

Le brevet Européen EU-0.001.946 décrit un réacteur où l'oxygène, étant donné son débit important, est injecté dans le gaz de procédé par l'intermédiaire d'une multitude de canaux parallèles, chacun de ces canaux se terminant par un orifice de sortie dont l'une au moins des dimensions est très réduite, tel qu'une fente dont la largeur est de préférence inférieure à 8 mm.

De plus, afin d'augmenter la vitesse de dispersion de l'oxygène dans le gaz de procédé, celui-ci est animé d'un violent mouvement hélicoïdal autour desdits canaux, obtenu par une injection tangentielle de ce gaz sur les parois intérieures de l'appareil.

Par ailleurs, il est bien connu, notamment par le livre de G. de Soete et A. Feugier : "Aspects physiques et chimiques de la combustion" Editions Technip, pages 87 à 93, d'utiliser l'effet de paroi pour diminuer la vitesse réactionnelle et éviter la propagation de la flamme.

Dans le cas présent, la présence d'oxygène pur et la température élevée impliquant un flux thermique élevé nécessitent des dispositifs d'arrêt de flamme permettant à la réaction de se poursuivre sans explosion, bien que l'on soit à l'intérieur des limites explosives (notamment dans le cas de l'oxydation partielle du méthane).

Les objectifs que l'on se propose d'atteindre et qui répondent aux problèmes soulevés par l'art antérieur sont essentiellement les suivants :

- une distribution en oxygène et en charge adaptée à la recherche d'un mélange quasi homogène, parfaitement contrôlée, entre l'oxygène et la charge à oxyder. Cette distribution doit être particulièrement adaptée à la dispersion rapide des molécules d'oxygène.

- un "arrêt ou coincement de flamme", évitant l'explosion et permettant cependant d'opérer à des températures pouvant atteindre plus de 1.000°C, avec le souci de protéger le réacteur et le dispositif mélangeur de la chaleur excessive dégagée lors de l'oxydation partielle.

La présente invention propose un nouveau procédé remédiant aux inconvénients de l'art antérieur. Elle concerne plus précisément un procédé d'oxydation d'une charge oxydable en phase gazeuse par un mélange de gaz contenant au moins un gaz oxydant, selon lequel on effectue les étapes successives suivantes :

- a) on fait circuler simultanément la charge oxydable et le gaz oxydant dans une zone de distribution en matière céramique comprenant au moins deux rangées de canaux juxtaposés de façon que la charge oxydable circule de manière séparée dans au moins une rangée d'un premier type et que le gaz oxydant circule de manière séparée dans au moins une autre rangée d'un second type, la charge oxydable et le gaz oxydant parcourant dans au moins une partie de ladite zone et avantageusement au voisinage de sa sortie une multiplicité d'espaces présentant des passages ayant, suivant au moins une direction, une dimension au plus égale à 10 millimètres correspondant à la distance de coincement de la flamme pouvant résulter de l'oxydation de ladite charge par ledit gaz oxydant,
- b) on mélange ensuite ladite charge oxydable et ledit gaz oxydant ainsi distribués dans une zone de mélange en matière céramique comportant une pluralité d'étages à mailles sensiblement décentrées, chacune des mailles définissant une multiplicité d'espaces présentant des passages ayant, suivant au moins une direction, une dimension comparable à celle des passages de l'étape a), et

- c) on fait réagir le mélange de produits de l'étape b) dans une zone de réaction en matière céramique comprenant une pluralité d'espaces présentant des passages ayant, suivant au moins une direction, une dimension comparable à celle des passages des étapes a) et b), la distance entre la zone de distribution et la zone de mélange d'une part et entre la zone de mélange et la zone de réaction d'autre part, étant au plus égale à ladite distance de coïncement de la flamme.
- 10 Les surfaces vis-à-vis de la zone de mélange et de la zone de distribution d'une part et les surfaces vis-à-vis de la zone de mélange et de la zone de réaction d'autre part, sont avantageusement dimensionnées de telle façon que la surface de la zone de mélange est au moins égale à celle de la zone de distribution et au plus égale à celle de la zone réactionnelle.
- Avantageusement, la distance de coïncement de flamme sera au plus égale à 5 mm et de 0,1 à 2 mm de façon préférée.
- 20 La zone de distribution, la zone de mélange et la zone de réaction sont avantageusement en matière réfractaire céramique, qui peut être choisie dans le groupe comprenant la mullite, la cordiérite, les nitrures de silicium tels que  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , les oxydes d'alcalino-terreux, les oxydes de métaux de transition, et le carbure de silicium.
- 25 Le présent procédé conduit à des rendements améliorés par exemple en gaz de synthèse, par rapport aux procédés existants.
- 30 L'invention concerne aussi un réacteur d'oxydation d'une charge oxydable en phase gazeuse par un mélange de gaz contenant au moins un gaz oxydant, dans lequel on recueille des produits réactionnels.

Ce réacteur comporte en combinaison sur une partie au moins de sa section perpendiculaire à la direction d'écoulement dans le réacteur

des moyens de distribution multicanaux juxtaposés en matière céramique comportant au moins une rangée d'au moins un canal d'un premier type reliée aux moyens d'alimentation en charge oxydable, cette rangée étant en alternance avec une rangée d'au moins un canal d'un second type relié aux moyens d'alimentation en gaz oxydant, chacun des canaux étant rempli d'un garnissage adapté à définir dans au moins une partie desdits moyens de distribution une multiplicité d'espaces présentant des passages ayant, suivant au moins une direction, une dimension au plus égale à 10 millimètres, lesdites rangées de canaux étant adaptées notamment à distribuer des nappes distinctes de la charge oxydable et de gaz oxydant dans un organe de mélange en matière céramique par leur extrémité la plus proche dudit organe de mélange, cet organe de mélange comportant une pluralité d'étages à mailles sensiblement décalées l'une par rapport à l'autre, ces mailles étant remplies d'un garnissage en matière céramique adapté à définir tout le long du moyen de mélange une multiplicité d'espaces présentant des passages ayant, suivant au moins une direction, une dimension au plus égale à 10 millimètres, ledit organe de mélange étant situé à une distance au plus égale à 10 millimètres d'une part de l'extrémité desdites rangées de canaux et d'autre part, d'un organe de réaction en matière céramique comportant un garnissage en matière céramique adapté à définir dans au moins une partie desdits moyens de réaction et avantageusement tout le long de ces moyens, une multiplicité d'espaces présentant des passages ayant, suivant au moins une direction, une dimension au plus égale à 10 millimètres grâce auxquels les produits réactionnels sont canalisés vers les moyens d'évacuation.

Par l'expression "dans au moins une partie" des moyens de distribution ou de réaction, on entend au moins au voisinage immédiat de l'organe de mélange, du côté des moyens de distribution et du côté des moyens de réaction.

De préférence, la première rangée et la dernière rangée seront réservées à la charge oxydable.



Avantageusement, les dimensions ci-dessus et la distance de l'organe de mélange à l'extrémité ou sortie des moyens de distribution et la distance de l'organe de mélange à l'entrée de l'organe de réaction ou zone réactionnelle sont au plus égales à 5 millimètres et de façon préférée, comprise entre 0,1 et 2 mm.

Selon un mode de réalisation, les espaces sont définis par un garnissage en céramique qui peut comporter au moins un monolithe comprenant une pluralité de canaux juxtaposés, sensiblement parallèles de façon avantageuse, chacun des canaux ayant une section comprise entre 0,0025 et 100 mm<sup>2</sup>.

De façon préférée, les canaux relatifs au monolithe de distribution ou ceux relatifs au monolithe de la zone réactionnelle, ainsi que ceux du monolithe disposé dans les mailles du mélangeur ont une section comprise entre 0,01 et 25 mm<sup>2</sup>. Cette section est de forme quelconque mais préférentiellement polygonale et de façon tout particulièrement préférée, carrée ou rectangulaire.

Les espaces peuvent aussi être définis, selon un autre mode de réalisation par un garnissage comprenant des éléments particuliers tels que par exemple, des billes et des bâtonnets en céramique.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, les monolithes peuvent ne pas être vides, mais au moins l'un d'eux peut comporter au moins un remplissage d'éléments tels que par exemple, des billes et des bâtonnets en céramique, de dimension sensiblement inférieure à celle d'un canal unitaire, ces matériaux étant retenus au niveau des diverses zones par des grilles en matériau céramique.

De manière générale, la charge et le gaz oxydant circulent à travers le garnissage et/ou le remplissage en direction de la zone de mélange.

Les trois zones constituant le réacteur peuvent être remplies par les

éléments particuliers décrits ci-dessus, mais on peut concevoir de n'en remplir qu'au moins une, en totalité ou partiellement, si par ailleurs la dimension de chaque canal unitaire dans une zone déterminée est compatible avec la distance de coincement de la flamme.

5

On peut, par exemple, ne remplir de billes que le monolithe de la zone réactionnelle ou bien ce dernier et le monolithe de la zone de distribution.

10 La taille de ces particules est comprise entre 0,01 et 10 mm.

Le garnissage peut être également, selon encore un autre mode de réalisation, un catalyseur seul ou combiné avec le remplissage ci-dessus. Le catalyseur peut être par exemple du chlorure de cuivre  
15 et du chlorure de potassium déposés sur alumine, de l'oxyde de vanadium déposé sur alumine ou avec addition de sulfate de potassium déposé sur silice, du cérium ou du lanthane déposé sur silice, du phosphomolybdate de bismuth ou du molybdate de cobalt déposé sur  
20 silice, des oxydes métalliques (Ag et Cu par exemple) et du carbure de silicium poreux recouvert d'argent.

Le garnissage et le remplissage ci-dessus permettent de diminuer les dimensions de coincement de flamme à une valeur qu'il est difficile d'atteindre par la technologie, sans risque de malfaçon et par  
25 conséquent, de réaliser des réactions d'oxydation en présence d'oxygène pur.

Dans la zone de distribution, les rangées de canaux du premier type d'ordre par exemple  $n-2$ ,  $n$ ,  $n+1$ ,  $n+3$ ,  $n+5$  sont parcourus par le gaz  
30 oxydant,  $n$  étant un nombre entier quelconque.

On pourrait aussi disposer de rangées de canaux  $\dots n-2$ ,  $n-1$ ,  $n+2$ ,  $n+3$ ,  $n+6$ ,  $n+7\dots$  pour la charge et de rangées  $\dots n$ ,  $n+1$ ,  $n+4$ ,  $n+5$ ,  $n+8$ ,  $n+9\dots$  pour le gaz oxydant.

Peu importe le fluide choisi pour la première rangée, il s'agit surtout de respecter l'alternance et de préférence, qu'une rangée de canaux réservés au gaz oxydant soit comprise entre les rangées réservées à la charge. Ceci présente l'avantage de faire consommer tout le gaz oxydant.

La zone de distribution multicanaux présente l'avantage de faire s'écouler sous forme de nappes uniformes la charge oxydable et le gaz oxydant et d'éviter le retour de flamme étant donné que la réaction d'oxydation est initiée dès la mise en mélange des fluides qui sont introduits chauds dans le réacteur.

Un nombre N élevé d'étages de mélange dus à la présence, par exemple, de N disques et de faible épaisseur, à mailles décalées ou décentrées, et de section polygonale quelconque, mais avantageusement carrée ou rectangulaire divise l'écoulement. La zone de mélange permet par conséquent, d'obtenir un micro-mélange quasi homogène parfaitement contrôlé où l'oxygène par exemple est rapidement dispersé, et une réaction d'oxydation avec arrêt de la flamme de propagation, ce qui évite le risque d'explosion.

Enfin, la zone réactionnelle proprement dite permet l'avancement de la réaction d'oxydation, son contrôle compte tenu des niveaux thermiques atteints et l'évacuation des produits réactionnels.

Finalement, en raison de la faible section des canaux, ainsi que des mailles des divers étages du mélangeur et en raison également de la distance entre les divers moyens combinés du réacteur, on réalise un nouveau procédé et réacteur d'oxydation sans qu'il y ait de rétro-mélange, ni explosions (ou retour de flamme) grâce au phénomène dit de coincement de flamme.

L'ensemble du dispositif en matériau réfractaire (céramique), donc de mise en oeuvre aisée est neutre vis-à-vis de la charge, du gaz oxydant

et des produits réactionnels, il peut fonctionner à des températures de parois atteignant 1.200 à 1.500°C.

5 Les canaux des monolithes ont une section unitaire comprise entre 0,0025 et 100 mm<sup>2</sup> et de préférence sensiblement égale. De façon très avantageuse, ils pourront occuper toute la surface du réacteur et être par exemple de forme cylindrique lorsque le réacteur est tubulaire.

10 Par exemple, la longueur de chaque canal unitaire est de 10 mm à 3.000 mm.

15 Le nombre d'étages de disques, par exemple, fractionnant les nappes gazeuses de charge oxydable et de gaz oxydant peut être compris entre 6 et 50 et de préférence entre 20 et 40. Leur épaisseur unitaire varie de 1 à 10 mm et de préférence est égale à 5 mm.

20 On a obtenu des résultats particulièrement intéressants, sans dépôt de coke par exemple et avec un rendement maximum lorsque les surfaces situées en regard de la zone de mélange et de la zone de distribution et les surfaces en regard de la zone de mélange et de la zone de réaction sont sensiblement égales.

25 L'arrivée de la charge oxydable dans les rangées du premier type de canaux destinées à la distribuer dans la zone de distribution s'effectue de manière sensiblement perpendiculaire à l'axe de ces rangées, en un point intermédiaire situé à une distance de la zone de mélange comprise entre 40 et 95 % de la longueur totale de la zone de distribution ; par contre, l'arrivée du gaz oxydant dans les rangées du second type de canaux destinées à le distribuer dans la zone de  
30 distribution peut s'effectuer selon l'axe desdits canaux.

Il est possible d'ailleurs d'inverser les arrivées de fluide gazeux, par exemple la charge oxydable peut être introduite selon l'axe des canaux, tandis que le gaz oxydant peut être amené de manière

sensiblement perpendiculaire comme dans le cas décrit ci-dessus.

On peut choisir pour la section des canaux l'une au moins des formes  
suivantes : carrée, rectangulaire, cylindrique, elliptique, circulaire  
5 ou triangulaire.

La charge oxydable et le gaz oxydant circulent sensiblement dans la  
même direction vers la zone de mélange, par exemple de bas en haut ou  
de haut en bas dans le cas d'un réacteur vertical, de forme tubulaire.

10 La charge oxydable utilisable dans le cadre de l'invention comprend ,  
par exemple, des hydrocarbures aliphatiques saturés tel que le méthane  
et les effluents du procédé de réformage à la vapeur, l'orthoxylène ,  
le naphtalène, le benzène, le méthanol, le mélange méthane-toluène et  
15 le mélange éthylène-acide chlorhydrique.

L'invention sera mieux comprise par la description de quelques modes  
de réalisation, donnés à titre illustratif, mais nullement limitatif,  
qui en sera faite ci-après à l'aide des figures annexées :

20 - la figure 1 représente schématiquement un mode de réalisation du  
procédé selon l'invention suivant une coupe longitudinale,

- les figures 2A et 2B illustrent différents modes de réalisation de  
25 la zone de distribution de la charge oxydable et du gaz oxydant,

- les figures 3A, 3B, 3C et 3D montrent une vue schématique de dessus  
des disques du mélangeur selon trois modes de réalisation  
différents,

30 - la figure 4 représente une vue schématique du second monolithe de la  
zone réactionnelle, et

- la figure 5 montre une variante selon l'invention.

Sur la figure 1, on a représenté selon un mode de réalisation, un réacteur d'oxydation 1 vertical, cylindrique, de forme allongée comprenant un garnissage comportant un premier monolithe 2 de forme cylindrique mais dont la section utilisée est, par exemple, carrée dans lequel sont ménagés des canaux 7 en carbure de silicium, sensiblement parallèles entre eux et à l'axe du réacteur, et un mélangeur 3, par exemple en mullite constitué par une pluralité de disques 8a, 8b, 8c... de forme cylindrique, de faible épaisseur et à mailles décalées 9.

10 Sous ce mélangeur, se présente un second monolithe 4, de forme cylindrique mais de section utilisée semblable à celle du monolithe 2, représentant la zone réactionnelle (Fig. 4) en mullite et comportant une pluralité de canaux 10 juxtaposés, sensiblement parallèles entre eux et à l'axe du réacteur. La section individuelle de chaque canal 15 10, comme celle de chaque canal 7, de forme carrée par exemple, est de  $1 \text{ mm}^2$  environ et leur longueur est par exemple d'environ 50 cm.

20 Ces canaux 10 sont d'une part destinés à canaliser les produits de réaction jusqu'à une ligne d'évacuation 13 et d'autre part, en raison de leur faible largeur et par effet de paroi, à "coincer la flamme", ce qui permet à la réaction de se poursuivre sans explosion.

25 Dans cet exemple de réalisation, la charge oxydable, préalablement chauffée aux environs de  $400^\circ\text{C}$  par exemple, arrive par une conduite 5 et alimente de haut en bas une pluralité de rangées 11 d'un premier type de canaux 7a (Fig. 2A).

30 La charge est de cette façon distribuée sous forme de nappes uniformes sensiblement parallèles entre elles et à l'axe du réacteur 1.

Le gaz oxydant préchauffé par exemple vers  $150^\circ\text{C}$  est également distribué sous forme de nappes uniformes sensiblement parallèles entre elles et à l'axe du réacteur 1 et circule de haut en bas dans des

rangées 12 de canaux 7b du second type qui sont disposées en alternance avec les rangées 11 des canaux 7a.

5 L'extrémité supérieure des canaux 7b a été colmatée par une pâte en matière céramique. L'alimentation en gaz de ces rangées 12 s'effectue par exemple suivant une direction sensiblement perpendiculaire à l'axe de ces canaux 7b grâce à une ligne d'alimentation 6 et en un point intermédiaire sur au moins une génératrice du réacteur situé à une distance de la zone de mélange 3 comprise entre 40 et 95 % de la longueur totale du premier monolithe 2.

10 Pour atteindre les rangées 12 (Fig. 2A), on a évidé le monolithe 2 sur deux faces opposées, dans l'axe de la ligne d'arrivée 6 du gaz oxydant (non représenté sur la figure) de manière à se trouver à l'aplomb des rangées 12 devant distribuer ce gaz.

15 Les parois ainsi mises à jour sont percées de fentes de manière à dégager les canaux 7b sur la totalité de la profondeur de chaque rangée 12 pour permettre le passage du gaz oxydant.

20 On bouche à l'aide d'une pâte en céramique, au niveau de l'évidement, les canaux inutiles qui ne servent ni au passage du gaz oxydant ni à celui de la charge oxydable.

25 Si le premier monolithe 2 n'est pas de section carrée à la suite, par exemple, de l'obstruction par une pâte céramique de canaux aux abords de la paroi externe du réacteur, mais au contraire, suivant un autre mode de réalisation, s'il occupe toute la surface du réacteur comme le montre la figure 2B, il est possible de ne creuser la paroi du réacteur qu'au niveau des rangées 12 destinées à la distribution du gaz oxydant et de connecter ces derniers à la ligne 6 d'arrivée du gaz.

30 La largeur de la fente ainsi réalisée sera au plus égale à celle de chaque rangée 12. La largeur de chaque rangée peut correspondre à la

largeur d'un, deux ou trois canaux suivant la dimension de la maille du mélangeur.

Les nappes de gaz oxydant et de charge oxydable se présentent en alternance et sont mises en contact dans le mélangeur 3.

La réaction d'oxydation est initiée dès ce stade d'autant plus que les fluides ont été préchauffés. Pour éviter tout emballement de la réaction et par suite toute explosion, la section de chaque canal unitaire n'est pas quelconque, mais égale à une valeur comprise entre 0,0025 et  $100 \text{ mm}^2$  correspondant à la dimension de coincement de flamme.

De même, la section de chaque maille ou canal de monolithe 9 au niveau de chaque disque 8 du mélangeur 3 doit être telle qu'elle corresponde à une dimension au plus égale à la distance de coincement de flamme. Enfin, la distance entre le premier monolithe et le mélangeur est au plus égale à 10 mm, distance que l'on retrouve aussi, pour les mêmes raisons, entre le mélangeur 3 et le second monolithe 4.

Avantageusement, les surfaces vis-à-vis de la zone de mélange et de la zone de distribution d'une part et les surfaces vis-à-vis de la zone de mélange et de la zone de réaction d'autre part, sont sensiblement égales.

Ces surfaces sont celles déterminées par un plan perpendiculaire à la direction de l'écoulement ou aux canaux.

De façon préférée, elles sont sensiblement égales à la section du réacteur par un plan radial, de sorte que toute la surface du réacteur est utilisée à pleine capacité (Fig. 2B).

Les figures 3A, 3B, 3C et 3D représentent des modes de réalisation différents du mélangeur 3. C lui-ci comprend en effet une pluralité de



disques 8a, 8b, 8c cylindriques, de diamètre de préférence égal à celui du réacteur, et d'épaisseur comprise entre 1 à 10 mm. Chaque disque 8 est garni d'un maillage de canaux (monolithe) de section individuelle qui est comprise entre  $0,0025 \text{ mm}^2$  et  $100 \text{ mm}^2$  et qui  
5 correspond à la surface d'un carré dont l'une au moins des dimensions est égale à la distance de coincement de la flamme.

Le maillage de chaque disque est décalé dans les directions x et y du plan, de préférence de  $\frac{a}{2}$  si a est le côté du carré.  
10

Les disques sont empilés et maintenus en place par une barrette par exemple, non représentée sur la figure, qui se loge dans une encoche 14 prévue à cet effet. On aboutit ainsi à un cheminement des nappes de fluides représenté par la figure 3D, qui permet un mélange homogène  
15 tout en évitant le risque d'emballement et d'explosion de la réaction d'oxydation.

Selon un autre mode de réalisation représenté par la figure 3B, les disques 8a, 8b, par exemple de section carrée quand le monolithe 2 a  
20 une section carrée, peuvent être disposés en alternance de telle sorte que l'un des disques ait ses mailles ou canaux orientés suivant la diagonale de l'autre et ainsi de suite.

On peut avantageusement, par exemple, réaliser l'empilement des disques en alternance à  $45^\circ$  avec des tailles de mailles a pour un  
25 disque et une taille de maille  $b = \frac{a\sqrt{2}}{2}$  pour l'autre disposé à  $45^\circ$ .

Les canaux selon la figure 3C peuvent aussi être ronds et les canaux d'un disque peuvent être décalés par exemple suivant un seul axe du  
30 plan ou suivant ses deux axes (Fig. 3C).

A la sortie du mélangeur, le mélange de gaz poursuit la réaction d'oxydation dans la zone réactionnelle représentée par le second

monolithe 4 décrit ci-dessus et qui est distant d'au plus 10 mm du mélangeur 3 afin d'éviter tout risque d'emballement de la réaction.

5 L'ensemble des moyens ou organes 2, 3, 4 décrits sont maintenus dans un manchon 15, par exemple en mullite, et introduits dans une virole 16 en acier recouverte de béton réfractaire 18 suivant une technique bien connue. Des joints 17 en fibre réfractaire disposés de part et d'autre de l'évidement permettent d'isoler la charge oxydable et le gaz oxydant.

10

La réalisation de l'étanchéité par des joints serrés entre le monolithe et la virolle métallique recouverte de béton réfractaire est une technique intéressante car elle évite des raccordements entre conduits céramiques et conduits métalliques qui, compte-tenu des  
15 contraintes thermiques lors du chauffage ou du refroidissement favorisent la rupture du matériau céramique.

Cette technique permet également de raccorder plusieurs monolithes sans avoir à utiliser un collage de ces monolithes ou un raccordement  
20 céramique-céramique par brides avec étanchéité par serrage des brides.

Lorsqu'on a affaire à des réactions d'oxydation sous pression et stoechiométriques qui nécessitent des distances de coincement de flamme très faibles difficilement réalisables sur le plan  
25 technologique, il est possible, selon un autre mode de réalisation comme le montre la figure 5, de remplir le réacteur 1 au moins en partie, par exemple la zone de mélange et surtout la zone réactionnelle 4, de billes en céramique 19 ou par toute autre forme de garnissage comportant par exemple des bâtonnets en céramique, de  
30 dimensions choisies en fonction de la distance de coincement et qui seront retenus par une grille 20 ou un catalyseur.

Grâce à cette disposition et aux matériaux utilisés, on parvient à réaliser des réactions d'oxydation à des températures très élevées de

L'ordre de  $1.300^{\circ}$  par exemple, sans dépôt inopportun de carbone et avec des temps de séjour dans le réacteur n'excédant pas par exemple 1.000 ms, tout en protégeant le réacteur de la chaleur dégagée lors de la réaction.

5

L'exemple qui suit est donné à titre illustratif :

EXEMPLE :

10 On réalise un réacteur 1 vertical de forme tubulaire comportant :

- un premier monolithe 2 en carbure de silicium de 170 mm de longueur, de section ronde (diamètre = 40 mm) et dont la section de chaque canal est de  $0,64 \text{ mm}^2$  (l'épaisseur d'une cloison est de 0,1 mm).

15

Sur l'une des faces du monolithe représentant la partie supérieure on bouche à l'aide d'une pâte céramique, une partie des canaux de manière à obtenir un carré de 26 mm de côté. Dans ce carré, on bouche alternativement deux rangées de canaux sur quatre.

20

Ensuite, on évide sur 30 mm, à partir de la cote 60 mm prise à partir du mélangeur 3, le monolithe 2 sur deux faces opposées dans l'axe du tuyau d'arrivée de l'oxygène en tant que gaz oxydant. La profondeur de l'évidement au milieu de celui-ci est de 7 mm, de manière à se trouver à l'aplomb du carré défini ci-dessus.

25

On perce sur les parois ainsi mises à jour des fentes dont l'emplacement correspond aux rangées de canaux bouchés sur la face supérieure du monolithe. On fait s'écouler la charge oxydable et l'oxygène sous une pression de 10 bars.

30

Les canaux dégagés à la base de l'évidement sont également bouchés pour éviter que l'oxygène ne pénètre dans le réacteur par ces canaux.

- un mélangeur 3 de même surface que le monolithe 2 formé de monolithes en mullite de même maille que ci-dessus, soit  $0,64 \text{ mm}^2$  de section, de 5 mm d'épaisseur et plaqué contre le premier monolithe.

On alterne, comme décrit ci-dessus, vingt monolithes dont le centre correspond au croisement de deux parois de canaux et vingt monolithes dont le centre correspond au centre d'un canal.

- 5 - un second monolithe 4 en mullite dont la section de chaque canal est de  $0,64 \text{ mm}^2$ , d'une longueur de 450 mm et de même surface que le mélangeur 3. Ce monolithe est en contact avec le mélangeur. L'ensemble du réacteur 2, 3, 4 est tenu par un manchon en mullite de 635 mm de longueur.
- 10 Dans le réacteur tel que décrit ci-dessus et fonctionnant sous 10 bars, on introduit par la ligne supérieure 5 une charge oxydable comprenant un mélange de gaz à  $400^\circ\text{C}$  et dont la composition est la suivante :

15		Moles
	. Méthane	25,55
	. Hydrogène	42,74
	. Bioxyde de carbone	8,18
	. Monoxyde de carbone	6,09
20	. Eau	46,76

On injecte par le canal tubulaire radial 6, 13,20 moles d'oxygène pur à  $150^\circ\text{C}$ .

- 25 En sortie de réacteur, la température est de  $940^\circ\text{C}$ . Le produit a la composition suivante :

		Moles
	. Méthane	4,18
30	. Hydrogène	82,50
	. Dioxyde de carbone	10,21
	. Monoxyde de carbone	25,38
	. Eau	49,73

## R E V E N D I C A T I O N S

=====

1. - Procédé d'oxydation d'une charge oxydable en phase gazeuse par un mélange de gaz contenant au moins un gaz oxydant, caractérisé par les étapes successives suivantes :

- 5 a) on fait circuler simultanément la charge oxydable et le gaz oxydant dans une zone de distribution en matière céramique comprenant au moins deux rangées de canaux juxtaposés de façon que la charge oxydable circule de manière séparée dans au moins une rangée d'un premier type et que le gaz oxydant circule de manière séparée dans
- 10 au moins une autre rangée d'un second type, la charge oxydable et le gaz oxydant parcourant dans au moins une partie de ladite zone une multiplicité d'espaces présentant des passages ayant, suivant au moins une direction, une dimension au plus égale à
- 15 10 millimètres correspondant à la distance de coïncement de la flamme pouvant résulter de l'oxydation de ladite charge par le gaz oxydant,
- b) on mélange ensuite ladite charge oxydable et ledit gaz oxydant ainsi distribués dans une zone de mélange en matière céramique
- 20 comportant une pluralité d'étages à mailles sensiblement décalées, chacune des mailles définissant une multiplicité d'espaces présentant des passages ayant, suivant au moins une direction, une dimension comparable à celle des passages de l'étape a), et
- 25 c) on fait réagir le mélange de produits de l'étape b) dans une zone de réaction en matière céramique comprenant une multiplicité d'espaces présentant des passages ayant, suivant au moins une direction, une dimension comparable à celle des passages des étapes a) et b), la distance entre la zone de distribution et la zone de
- 30 mélange d'une part et entre la zone de mélange et la zone de

réaction d'autre part, étant au plus égale à ladite distance de coïncement de la flamme.

2. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'arrivée  
5 de la charge oxydable dans les rangées du premier type de canaux destinées à la distribuer dans la zone de distribution, s'effectue dans une direction sensiblement perpendiculaire à l'axe desdites rangées en un point intermédiaire situé à une distance de la zone de mélange comprise entre 40 et 95 % de la longueur totale de la zone de  
10 distribution et en ce que l'arrivée du gaz oxydant dans les rangées du second type de canaux destinées à le distribuer dans la zone de distribution s'effectue selon l'axe desdits canaux.
3. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'arrivée  
15 de la charge oxydable dans les rangées du premier type de canaux destinées à la distribuer dans la zone de distribution s'effectue selon l'axe desdites rangées et en ce que l'arrivée du gaz oxydant dans les rangées du second type de canaux destinées à le distribuer dans la zone de distribution s'effectue dans une direction  
20 sensiblement perpendiculaire à l'axe desdits canaux du second type en un point intermédiaire situé à une distance de la zone de mélange comprise entre 40 et 95 % de la longueur totale de la zone de distribution.
- 25 4. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le gaz oxydant est l'oxygène.
5. - Réacteur d'oxydation pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1 comportant des moyens d'alimentation en gaz oxydant  
30 (6), des moyens d'alimentation en charge oxydable (5) et des moyens d'évacuation des produits réactionnels (13), caractérisé en ce qu'il comprend sur une partie au moins de sa section perpendiculaire à la direction d'écoulement dans le réacteur, en combinaison, des organes de distribution (2) multicanaux (7) juxtaposés en matière céramique

comportant au moins une rangée (11) d'au moins un canal (7a) d'un premier type reliée aux moyens d'alimentation (5) en charge oxydable, cette rangée (11) étant en alternance avec une rangée (12) d'au moins un canal (7b) d'un second type relié aux moyens d'alimentation (6) en gaz oxydant, chacun des canaux étant rempli d'un garnissage adapté à définir dans au moins une partie des moyens de distribution une multiplicité d'espaces présentant des passages ayant, suivant au moins une direction, une dimension au plus égale à 10 millimètres, lesdites rangées (11, 12) de canaux étant adaptées notamment à distribuer des nappes distinctes de la charge oxydable et de gaz oxydant dans un organe de mélange (3) en matière céramique par leur extrémité la plus proche dudit organe de mélange, cet organe de mélange comportant une pluralité d'étages (8a, 8b, 8c...) à mailles sensiblement décalées les unes par rapport aux autres, ces mailles étant remplies d'un garnissage en matière céramique adapté à définir tout le long dudit organe de mélange (3) une multiplicité d'espaces présentant des passages ayant, suivant au moins une direction, une dimension au plus égale à 10 mm, ledit organe de mélange (3) étant situé à une distance au plus égale à 10 mm d'une part de l'extrémité desdites rangées (11, 12) de canaux et d'autre part d'un organe de réaction (4) en matière céramique comportant un garnissage en matière céramique adapté à définir dans au moins une partie des organes de réaction une multiplicité d'espaces présentant des passages ayant, suivant au moins une direction, une dimension au plus égale à 10 mm grâce auxquels les produits réactionnels sont canalisés vers lesdits moyens d'évacuation (13).

6. - Réacteur selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit organe de mélange (3) présente en section par un plan perpendiculaire à la direction d'écoulement dans les canaux, une surface au moins égale à celle des organes de distribution (2) et au plus égale à celle des organes de réaction (4).

7. - Réacteur selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit

organe de mélange (3) présente en section par un plan perpendiculaire à la direction d'écoulement dans les canaux (7), une surface sensiblement égale vis-à-vis de celle des organes de distribution (2) et vis-à-vis de celle des organes de réaction (4).

5

8. - Réacteur selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que les moyens d'alimentation (5) en charge oxydable sont reliés aux canaux du premier type (7a) en un point intermédiaire situé sur une au moins des génératrices du réacteur à une distance de 10 l'organe de mélange (3) comprise entre 40 et 95 % de la longueur totale des organes de distribution (2) et en ce que les moyens d'alimentation en gaz oxydant (5) sont reliés aux canaux du second type (7b) en un point opposé à l'extrémité la plus proche de l'organe de mélange (3).

15

9. - Réacteur selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que les moyens d'alimentation (5) en charge oxydable sont reliés aux canaux du premier type (7a) en un point opposé à l'extrémité la plus proche dudit organe de mélange (3) et en ce que 20 les moyens d'alimentation en gaz oxydant (6) sont reliés aux canaux du second type (7b) en un point intermédiaire situé sur une au moins des génératrices du réacteur, à une distance dudit organe de mélange comprise entre 40 et 95 % de la longueur totale des organes de distribution.

25

10. - Réacteur selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisé en ce que le garnissage comporte au moins un monolithe (2 ou 4) comprenant une pluralité de canaux juxtaposés.

30

11. - Réacteur selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisé en ce que le garnissage comprend des éléments tels que des billes et des bâtonnets en céramique.

12. - Réacteur selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'un



au moins des monolithes (2 ou 4) comprend en outre au moins un remplissage d'éléments tels que des billes et des bâtonnets en céramique.

5 13. - Réacteur selon l'une quelconque des revendications 5 à 12, caractérisé en ce que le garnissage comprend un catalyseur.

10 14 - Réacteur selon l'une quelconque des revendications 5 à 13, caractérisé en ce que l'un au moins desdits organes comporte au moins en partie un garnissage d'éléments tels que des billes et des bâtonnets en céramique.

15 15. - Utilisation du réacteur selon l'une quelconque des revendications 5 à 14 notamment pour la synthèse de méthanol et d'alcools homologues supérieurs à partir d'oxydes de carbone et d'hydrogène.

FIG.1

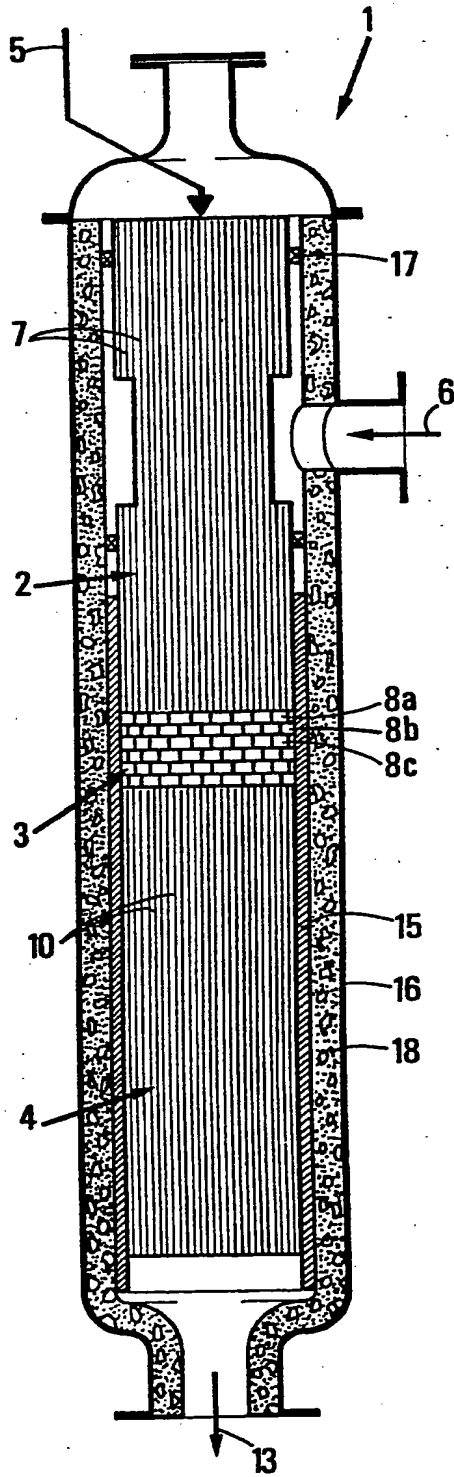


FIG.2A

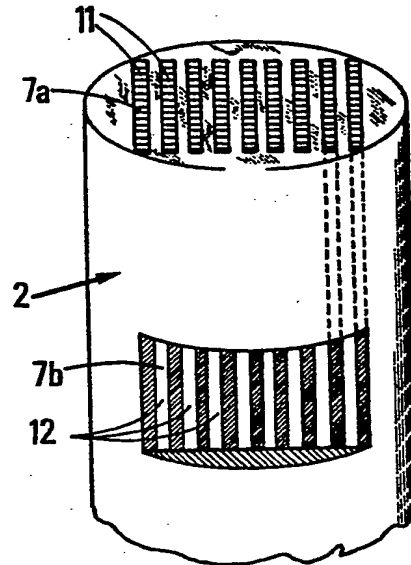
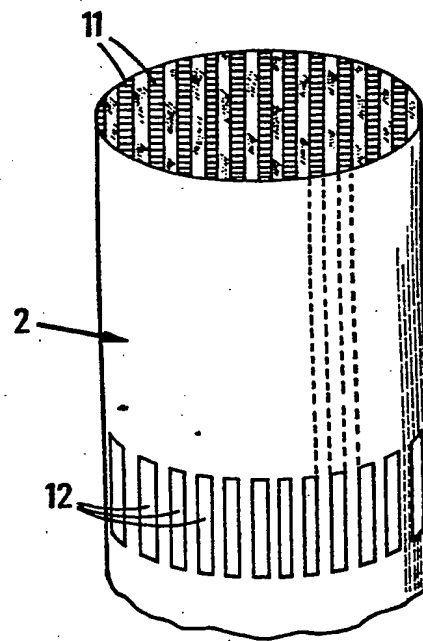
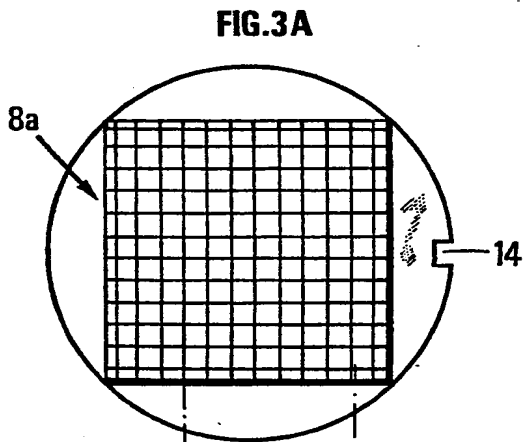
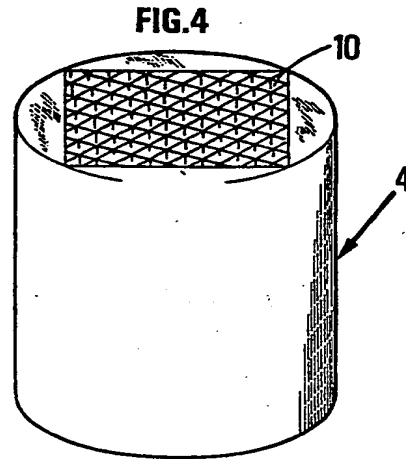
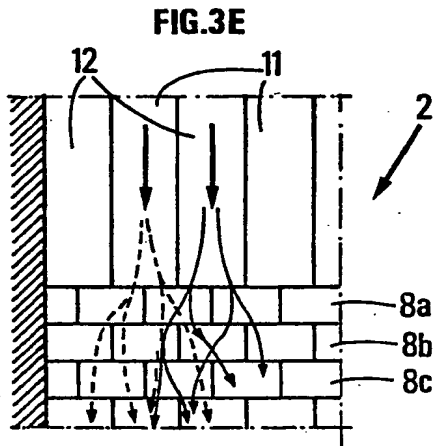


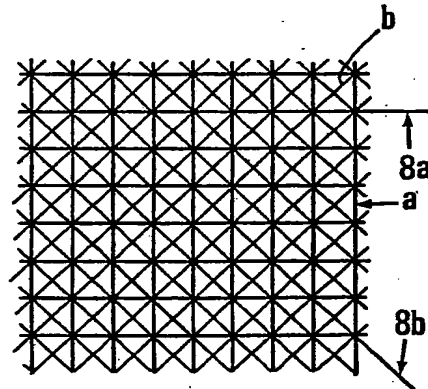
FIG.2B



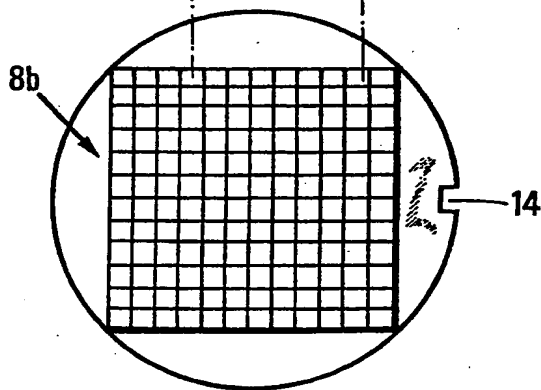
PL.II.3



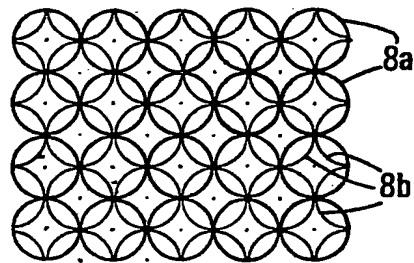
**FIG.3C**



**FIG.3B**



**FIG.3D**



PL.III.3

2592320

